

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES ∟
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 56-22678

Date of Publication of Application: March 3, 1981

Title of Application: Method of Manufacturing High Toughness Silicon Nitride Sinters

Date of Application: July 28, 1979

Application Number: 54-96224

Applicant: Nihon Tokushu Tougyo Kabushiki Kaisha

Inventors: Yoshinori HATTORI; Yasushi MATSUO; Toru SHIMAMORI

#### Translation of Claims

1. A method of manufacturing high toughness silicon nitride sinters, comprising steps of:  
    forming a molded material from a mixture of metallic Si powder having a maximum particle diameter of less than  $25\mu$  and sintering aids;  
    reaction-sintering the molded material in nitrogen gas or in nonoxidizing atmosphere of mixed gas including nitrogen;  
    resintering the molded material at the temperature of 1600-2200°C in nitrogen gas or in nonoxidizing atmosphere of mixed gas including nitrogen.
2. The method of manufacturing high toughness silicon nitride sinters as in Claim 1, wherein the metallic Si powder in the mixture is 90 to 99.99 % by weight and the sintering aids in the mixture is 10 to 0.01 % by weight.
3. The method of manufacturing high toughness silicon nitride sinters as in Claim 1 or 2, wherein the resintering is conducted by graphite die hot pressing.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—22678

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/58

識別記号  
1 0 2

庁内整理番号  
7412—4G

⑭ 公開 昭和56年(1981)3月3日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ 高靱性窒化珪素焼結体の製造法

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
日本特殊陶業株式会社内

⑯ 特 願 昭54—96224

⑰ 発 明 者 島森融

⑱ 出 願 昭54(1979)7月28日

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
日本特殊陶業株式会社内

⑲ 発 明 者 服部善憲

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

⑳ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社

日本特殊陶業株式会社内

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

㉑ 発 明 者 松尾康史

㉒ 代 理 人 弁理士 足立勉

明 細 書

1 発明の名称

高靱性窒化珪素焼結体の製造法

2 特許請求の範囲

1 最大粒径 25μ以下の金属 Si 粉末と焼結助剤との混合物を成形し、得られた成形体を窒素ガス または窒素を含む混合ガスの 非酸化性雰囲気にて反応焼結し、次に窒素ガス または窒素を含む混合ガスの 非酸化性雰囲気にて 1600～2200℃の温度で再焼結することを特徴とする高靱性窒化珪素焼結体の製造法。

2 金属 Si 粉末と焼結助剤との混合物が、金属 Si 粉末 90～99.99重量%と焼結助剤 10～0.01重量%の混合物である特許請求の範囲第1項に記載の高靱性窒化珪素焼結体の製造法。

3 再焼結を黒鉛型にてホットプレスすることにより行う特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の高靱性窒化珪素焼結体の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は繊維状構造を有する窒化珪素焼結体の新規製造法に関するものである。

従来より窒化珪素の焼結法としては、(1)反応焼結法、(2)常圧焼結法、(3)ホットプレス法が知られており、これらの方法には第1表のような長所、短所がある。

第 1 表

	長 所	短 所
(1) 反応焼結法	複雑な形状でも焼結できる。 高温での強度劣化がほとんどない。	強度が低く、強度、耐食性、耐酸化性が劣る。
(2) 常圧焼結法	(1) ほどこさないで、複雑な形状でも焼結できる。 (1) より 強度がある。	焼結時の収縮により焼結しにくい。 焼結助剤が最も多く必要で、その為高温下強度劣化が激しい。
(3) ホットプレス法	強度、耐酸化性、耐食性に最も優れている。	単純な形状での焼結でしかない。 (2) ほどこさないで、焼結助剤を使用するで高温下強度劣化が起る。

-3-

び圧力をかけて窒化処理。成形物を得ているが、この方法では 補強化促進剤の肉厚、異なる焼結体に均一に浸透せず、得られる窒化処理に強度のむらが生じやすいという欠点がある。

そこで本発明者らは、このような欠点のない反応焼結法の改良法につき鋭意検討の結果、金属 Si に予め焼結助剤を添加しておき、反応焼結後、さらに高温で焼結すれば繊維状構造の高靱な焼結体が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、最大粒径 25 $\mu$ 以下の金属 Si 粉末と焼結助剤との混合物を成形し、得られた成形体を窒素ガスまたは窒素を含む混合ガスの非酸化性雰囲気にて反応焼結し、次に窒素ガスまたは窒素を含む混合ガスの非酸化性雰囲気にて 1600~2200℃の温

-5-

度で再焼結することを特徴とする高靱性窒化処理焼結体の製造法にある。

以下に本発明を詳細に説明するに、本発明では原料として金属 Si 粉末を用い、この Si 粉末は最大粒径 25 $\mu$ 以下であることが必要である。その理由は、反応焼結後の焼結体中の最大気孔は原料粉末の最大粒径に依存し、これが 25 $\mu$ より大きくなると、後述する再焼結後も大きな気孔が残り、得られる最終焼結体の致命的な欠陥となるからである。金属 Si 粉末には焼結助剤が添加して使用される。使用できる焼結助剤としては常圧焼結法で用いられるほとんどの添加物がいずれも使用でき、通常次の第 2 表に例示されている金属、酸化物、窒化物、珪窒化物 および加熱により酸化物、窒化物、珪窒化物に変化し得る物質が

-4-

1種又は2種以上用いられる。なおスピネルでも使用できる。

第2表

周期律表	金属
IIa族	Be, Mg, Sr
IIa族	Y, La, Ce
IIb族	Al
IVa族	Ti, Zr
Va族	Ta

金属Si粉末と焼結助剤との混合比は金属Si粉末が90~99.99重量%で、焼結助剤が10~0.01重量%であることが好ましく、焼結助剤が10重量%を越えると再焼結時の焼結性は向上するが、得られる焼結体の

-7-

また2200℃を越えると工業的でない、得られる焼結体の物性も向上しないので無駄である。再焼結時の圧力は1~3000 atmで行うことが好ましく、1 atmより低い圧力であると、1850℃以上の温度で焼結する際に窒化珪素が揮発分解し易くなるのでそれを抑止するためには1 atm以上であることが良い。また3000 atmよりも高い圧力では装置面、安全面から工業的には適さない。またこの好ましい圧力範囲の内、100~500 atmで黒鉛型にてホットプレスすることにより焼結を行うとより緻密な焼結体が得られる。500~3000 atmで再焼結する場合には、焼結前の焼結体が開裂孔のない場合には、そのまま再焼結を行っても差し支えないが、開裂孔のある場合には、そのまま焼結すると緻密化が阻害される恐れがあるので、シリカ系、ガラス等で表面を完

-9-

高温下での強度劣化が激しくなる。また0.01重量%よりも少ないと、再焼結時の焼結性が悪くなるばかりでなく、焼結体の組織が強度のある繊維状に変化し難くなる。

以上の原料混合物を所望の形状に成形し、これをまず従来公知の反応焼結法と同様に、窒素ガスまたは窒素とアンモニア、不活性ガス、水素等の混合ガスの非酸化性雰囲気にて温度1200~1450℃、圧力1~100 atmで窒化反応させる。

次に反応焼結後の窒化珪素を再焼結する。再焼結は窒素ガスまたは窒素と不活性ガスの混合ガスよるような非酸化性雰囲気にて1600~2200℃の温度で行う。1600℃以下の温度では、焼結助剤を加えても内部組織が繊維状にならず、曲げ強度等の向上が見られない。

-8-

面に覆って焼結するのが良い。また1~約500 atmで再焼結する場合には、開裂孔があっても表面を覆わずに焼結にもよい。なおこの再焼結工程は上述の反応焼結工程に連続に行なっても良い。

以上のようにして金属Si粉末と焼結助剤との混合物を成形して反応焼結すると、微細な窒化珪素粒子が密に詰った焼結体が得られ、次に再焼結すると焼結体組織が粒状から繊維状に変化し緻密な高密度焼結体が得られる。

このような優れた物性を有する焼結体が得られるのは、本発明方法により始めて可能である。これは次の表3の(a)~(c)までの各方法を比較して一層明瞭となる。

-11-

第3表

方法	出発原料	再焼結前の 相対密度(%)	再焼結後の焼結体		
			相対密度(%)	平均粒径( $\mu$ )	組織像(倍率)
(a) 常圧又は 加圧焼結	$\text{Si}_3\text{N}_4$ + 焼結助剤	60~70 (71.2%の相対密度)	85~95	1~10	繊維状 50
(b) 反応焼結 →再焼結	$\text{Si}$	75~85	75~85	0.5~1	粒状 20
(c) 本発明方法	$\text{Si}$ + 焼結助剤	75~85	85~100	0.5~2	繊維状 10

すなわち本発明では(a)方法と(b)方法の両者の長所を  
とり入れた方法と云え、得られる焼結体は密度が高く、  
粒径および気孔径は小さく、しかも繊維状組織を有  
している。この原因は最初、焼結を反応焼結法で行う  
ため緻密な焼結体が得られ、次に再焼結すること、  
焼結体中の焼結助剤の働きにより組織が繊維状

- 11 -

に変化するからと考えられる。

以上本発明方法によれば、反応焼結法の長所が  
そのまま生かされ、密度が低い、強度、耐食性、耐酸  
化性が劣るという欠点は見事に解決され、しかもその  
工程も何ら複雑な操作を要せず工業的に適した  
方法である。そのため本発明はカスターン部品、耐熱  
エンジン部品、切削工具等、耐摩耗部品、耐熱金属  
に代わる超耐熱セラミック部品の製法として最適で  
ある。

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明す  
るが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施  
例により限定されるものではない。

#### 実施例1

平均粒径  $1\mu$ 、最大粒径  $10\mu$  の金属  $\text{Si}$  粉末

- 12 -

に第4表に記載の平均粒径  $0.1\sim 1\mu$  の焼結助  
剤を添加して混合し、成形後  $\text{N}_2$  雰囲気にて  $1450^\circ\text{C}$   
迄の温度で反応焼結し、さらに  $\text{N}_2$  雰囲気にて  $1600^\circ\text{C}$   
 $2200^\circ\text{C}$  の高温下で再焼結し、得られた焼結体の  
各種物性値を測定した。結果を第4表に示す。

#### 実施例2

平均粒径  $1\sim 2\mu$  の原料  $\text{Si}$  中の最大  $\text{Si}$  粒の大き  
を変化させた  $\text{Si}$  原料と焼結助剤として  $2\text{wt}\%$   $\text{MgO}$  を  
混合し、成形した後  $1200\sim 1400^\circ\text{C}$  の温度で反応  
焼結し、さらに  $\text{N}_2$  雰囲気 ( $40\text{atm}$ ) にて  $1900^\circ\text{C}$  で 60  
分再焼結させたものの曲げ強度を測定した。結果を  
図面に示す。

初期原料の最大粒径が  $25\mu$  以上になると焼結体の  
強度が大巾に低下するにあらわ。

- 13 -

表 4

試料 No.	全Si量 (wt%)	添加物		電化処理後の 溶け出しの 割合(%)	再結晶条件 (時間15分、500ml/min)			再結晶後の試料の性能			
		種類	量(wt%)		温度(℃)	気体	圧力(atm)	曲げ強度 *1 R.T. (kg/mm <sup>2</sup> )	*2 高温強度(℃)	*3 組織	
1	100	—	0	0	76	2200	Na	100	22	0	4
2	99.99	MgO	0.01	0.01	76	2200	—	—	50	2	100
3	99.9	—	0.1	0.1	76	2000	—	80	61	4	100
4	98.0	—	2	2	76	1900	—	40	95	17	—
5	95.0	—	5	5	76	1750	—	1	82	30	—
6	90.0	—	10	10	76	1500	—	1	64	60	—
7	98.0	—	2	2	76	1900	Naive AcYol 400g/cm <sup>2</sup> (Na) 100ml/min	40	87	18	—
8	—	—	—	—	—	1850	—	—	105	17	—
9	50.0%	94.0%	6	6	76	1750	Na	1	40	70	—
10	98.9	—	0.1	0.1	76	1900	—	2000	87	5	—
11	98.0	MgCO <sub>3</sub>	2	2	76	1900	—	40	92	18	—
12	—	MgSiO <sub>3</sub>	—	—	76	—	—	—	91	18	—
13	—	MgSiO <sub>3</sub>	—	—	76	—	—	—	86	15	—
14	—	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	76	2000	—	80	76	17	—
15	—	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	76	—	—	—	82	17	—
16	—	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	76	—	—	—	81	10	—
17	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	76	—	—	—	80	10	—
18	—	ZrO <sub>2</sub>	—	—	76	—	—	—	76	8	—
19	—	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	76	1900	—	40	68	12	—
20	—	CoO	—	—	76	2000	—	80	85	13	—
21	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	76	1900	—	40	70	16	—
22	—	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	76	—	—	—	82	13	—
23	—	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	—	—	76	—	—	—	76	10	—
24	—	MgO	1	2	76	—	—	—	93	15	—
25	—	MgO	1	2	76	—	—	—	88	17	—
26	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	77	—	—	—	81	18	—
27	—	ZrO <sub>2</sub>	1	2	76	—	—	—	90	10	—
28	—	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	76	—	—	—	90	10	—
29	—	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	2	76	—	—	—	82	13	—
30	—	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	1	2	76	—	—	—	76	10	—
31	97	—	3	3	76	—	—	—	92	20	—

\*1 曲げ強度: JIS B-4104 にて測定 (GRT. 61500 又は同方式)

\*2 高温強度の測定: 曲げ強度: GRT. 1300 との曲げ強度: 61500 とし  $\frac{GRT - GRT_{1300}}{GRT} \times 100 (\%)$  と表示

\*3 組織は走査型電子顕微鏡で (5000倍) 観察した。下: 結晶粒 4: 粒状

\*4 全量Siに對し試料量と重量の添加剤を使用して、最初添加された場合

\*5 試料3% 以内の範囲とした場合

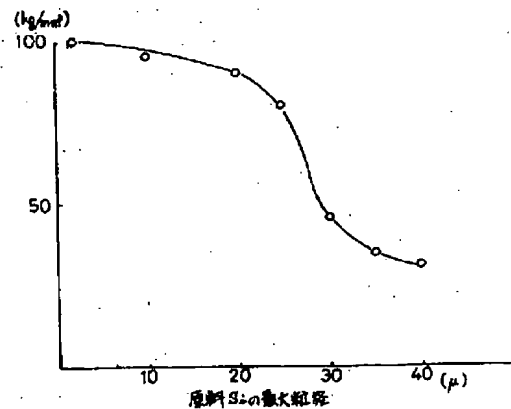
\*6 比較例

- 14 -

## 4. 図面の簡単な説明

図は実施例2の測定結果である原料Siの最大粒径と曲げ強度との関係を示すグラフである。

代理ノ 代理ノ 足ノ 部





# 手続補正書(自発)

昭和54年9月5日

特許庁長官 川原能雄殿

## 1. 事件の表示

昭和54年 特許第96224号

## 2. 発明の名称 高粘性窒化珪素焼結体の製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
氏名(名称) (454) 日本特殊陶業株式会社  
代表者 小川 修 次

## 4. 代理人

住所 名古屋市中区錦二丁目9番27号  
名古屋繊維ビル8階  
氏名 (8250) 弁護士 足立 勉

特許庁長の特許

特許により得られる発明の改

## 5. 補正の対象

明細書全文

## 6. 補正の内容

別紙のように明細書全文を補正します。



特開昭56- 22678(6)

## (訂正) 明 細 書

### 1. 発明の名称

高粘性窒化珪素焼結体の製造法

### 2. 特許請求の範囲

1 最大粒径25μ以下の金属Si粉末と焼結助剤との混合物を成形し、得られた成形体を窒素ガスまたは窒素を含む混合ガスの非酸化性雰囲気にて反応焼結し、次に窒素ガスまたは窒素を含む混合ガスの非酸化性雰囲気にて1600～2200℃の温度で再焼結することを特徴とする高粘性窒化珪素焼結体の製造法。

2 金属Si粉末と焼結助剤との混合物が、金属Si粉末90～99.99重量%と焼結助剤10～0.01重量%の混合物である特許請求の範囲第1項に記載の高粘性窒化珪素焼結体の製造法。

3 再焼結を黒鉛型にてホットプレスすることにより行う特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の高粘性窒化珪素焼結体の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は繊維状構造を有する窒化珪素焼結体の

(1)

新規製造法に関するものである。

従来より窒化珪素の焼結法としては、(1)反応焼結法、(2)常圧焼結法、(3)ホットプレス法が知られており、これらの方法には第1表のような長所、短所がある。

第1表

	長 所	短 所
(1)反応焼結法	複雑な形状でも焼結できる。 高温での強度劣化がほとんどない。	密度が低く、強度、耐食性、耐酸化性が劣る。
(2)常圧焼結法	(1)ほどではないが、複雑な形状でも焼結できる。 (1)より強度がある。	焼結時の収縮により変形しやすい。 焼結助剤が最も多く必要で、その高高温下強度劣化が激しい。
(3)ホットプレス法	強度、耐酸化性、耐食性に最も優れている。	単純な形状しか焼結できない。 (2)ほどではないが、焼結助剤を使用するので高温下強度劣化が起る。

(2)

これらのいずれの方法もそれぞれ一長一短がありガスバーン、エンジン部品等の複雑形状の耐熱高温部材を製作するには未だ充分な方法とは言えない。しかしこのうち反応焼結法には、上記のような優れた長所があるので、この長所をそのまま生かしつつ短所を解決すれば耐熱高温部材の製作方法として優秀と見え、近年連年の解決策が提案されている。例えば米国特許第4127630号、特開昭52-121613号では金属Si成形体を反応焼結前に前処理としてArガス中で高密度化を行なっているが、この方法では焼結時にSi成形体の焼結密度が85%以上になると、反応焼結時の窒化反応が非常に難しくなり、焼結後の焼結体に未反応部分が生じると共に、焼結時間も数十時間を要するという欠点がある。また特開昭52-45242号ではシリコン成形体を反応焼結後、焼結体に窒化促進剤を含浸させ熱および圧力をかけて窒化促進剤の成形物を焼結しているが、この方法では緻密化促進剤が肉厚の異なる焼結体に均一に浸透せず、得られる窒化珪素に密度のむらが生じやす

(3)

という欠点がある。

そこで本発明者らは、このような欠点のない反応焼結法の改良法につき鋭意検討の結果、金属Siに予め焼結助剤を添加しておき、反応焼結後、さらに高温で焼結すれば緻密な焼結体の高剛な焼結体を得られることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、最大粒径25 $\mu$ 以下の金属Si粉末と焼結助剤との混合物を成形し、得られた成形体を真空ガスまたは窒素を含む混合ガスの非酸化性雰囲気にて反応焼結し、次に真空ガスまたは窒素を含む混合ガスの非酸化性雰囲気にて1600～2200 $^{\circ}$ Cの温度で再焼結することを特徴とする高剛性強化非導電焼結体の製造法にある。

以下に本発明を詳細に説明するに、本発明では原料として金属Si粉末を用い、このSi粉末は最大粒径25 $\mu$ 以下であることが必要である。その理由は、反応焼結後の焼結体中の最大気孔径は原料粉末の最大粒径に依存し、これが25 $\mu$ よりも大きくなると、後述する再焼結後も大きな気孔が残り、得られる焼結体の致命的な欠陥となる

(4)

からである。金属Si粉末には焼結助剤が添加して使用される。使用できる焼結助剤としては常圧焼結法で用いられるほとんどの添加物がいずれも使用でき、通常次の表2に例示されている金属の硫化物、炭化物、窒化物、珪化物および加熱により硫化物、炭化物、珪-窒化物に変化し得る物質が1種又は2種以上用いられる。なおスズビナルでも使用できる。

表2

焼結助剤	金 属
Ia族	Ba, Mg, Sr
IIa族	Y, La, Ce
IIIb族	Al
IVa族	Ti, Zr
Va族	Ta

金属Si粉末と焼結助剤との混合比は金属Si粉末が90～99.99重量%で、焼結助剤が10～0.01重量%であることが好ましく焼結助剤が

(5)

10重量%を増えると再焼結時の焼結性は向上するが、得られる焼結体の高温下での強度低下が激しくなる。また0.01重量%よりも少ないと、再焼結時の焼結性が低くなるばかりでなく焼結体の組織が微度のある緻密状態に変化し難くなる。

以上の原料混合物を所望の形状に成形し、これをまず従来公知の反応焼結法と同様に、窒素ガスまたは真空と、アンモニア、不活性ガス、水素等の混合ガスの非酸化性雰囲気にて温度1200～1450 $^{\circ}$ C、圧力1～100 atmで窒化反応させる。

次に反応焼結後の窒化状態を再焼結する。再焼結は真空ガスまたは真空と不活性ガスの混合ガスのような非酸化性雰囲気にて1600～2200 $^{\circ}$ Cの温度で行う。1600 $^{\circ}$ C以下の温度では、焼結助剤を加えても内部組織が緻密状態とならず曲げ強度等の向上が見られない。また2200 $^{\circ}$ Cを超えると工学的でないし得られる焼結体の曲性も向上しないので好ましくない。再焼結時の圧力は1～3000 atmで行うことが好ましく、1 atmより低い圧力であると、1850 $^{\circ}$ C以上の温度で焼結する型に窒化圧

(6)

力が発生分解し易くなるのでそれを却止するためには1 atm以上であると良い。また3000 atmよりも高い圧力では作業面、安全面から工学的には適さない。またこの好ましい圧力範囲の内、100～500 kg/cm<sup>2</sup>で無給型にてホットプレスすることにより焼結を行うと、より緻密な焼結体を得られる。

500～3000 atmで再焼結する場合に、焼結助剤の焼結体が開気孔のない場合には、そのまま再焼結を行っても差し支えないが、開気孔のある場合には、そのまま焼結すると緻密化が阻害される恐れがあるので、シリカ系のガラス等で表面を完全に被って焼結するのが良い。また1～約500 atmで再焼結する場合に、開気孔があっても表面を被わずに焼結してもよい。なおこの再焼結工程は上述の反応焼結工程に連続して行なっても良い。

以上のようにして金属Si粉末と焼結助剤との混合物を成形して反応焼結すると、緻密な窒化物質粒子が密に結った焼結体を得られ、次に再焼結すると焼結体組織が粒状から緻密状態に変化し極めて高密度焼結体を得られる。

(7)

このような優れた物性を有する焼結体が得られるのは、本発明方法により始めて可能である。これは次の表3.表の(a)~(c)までの各方法を比較すると一瞬明瞭となる。

表 3 表

方 法	出発原料	再焼結前の 相対密度(%)	再 焼 結 後 の 焼 結 体			
			相対密度(%)	粒径 ( $\mu$ )	組織	最大気孔 径( $\mu$ )
(a)常圧又は 加圧焼結	$\text{Si}_3\text{N}_4$ + 焼結助剤	60~70 (プレス後の 相対密度)	85~95	1~10	繊維状	50
(b)反応焼結 →再焼結	Si	75~85	75~85	0.5~1	粒 状	20
(c)本発明方法	Si + 焼結助剤	75~85	85~100	0.5~2	繊維状	10

すなわち本発明では(a)方法と(b)方法の両者の長所を取り入れた方法と云え、得られる焼結体は密度が高く、粒径および気孔径は小さくしかも繊維状組織を有している。この原因は最初の焼結を度

( 8 )

応焼結法で行うため適当な焼結体を得られ、次に再焼結するので、焼結体中の焼結助剤の働きにより組織が繊維状に変化するからと考えられる。

以上本発明方法によれば、反応焼結法の長所がそのまま生かされ、密度が高く、強度、制蝕性、耐酸化性が劣るという欠点は見事に解決され、しかもその工程も何ら複雑な操作を要せず工業的に適した方法である。そのため本発明はガスタービン部品、耐熱エンジン部品、切削工具等の耐摩耗部品、耐熱金属に代わる超耐熱セラミック部品の製法として最適である。

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により限定されるものではない。

実施例 1.

平均粒径1 $\mu$ 、最大粒径10 $\mu$ の金属Si粉末に表4表に記載の平均粒径0.1~1 $\mu$ の焼結助剤を添加して混合し、成形後 $\text{N}_2$ 雰囲気にて1450℃迄の温度で反応焼結し、さらに $\text{N}_2$ 雰囲気にて1600~2200℃の高温下で再焼結し、得られた焼結体の

( 9 )

各種物性を測定した。結果を表4表に示す。

実施例 2

平均粒径1~2 $\mu$ で原料Si中の最大Si粒の大きさを変化させたSi原料と焼結助剤として2wt% MgOを混合し、成形した後1200~1400℃の温度で反応焼結し、さらに $\text{N}_2$ 雰囲気(40 atm)にて1900℃で60分再焼結させたものの曲げ強度を測定した。結果を図面に示す。

初期原料の最大粒径が25 $\mu$ 以上になると焼結体の強度が大巾に低下することがわかる。

4 図面の簡単な説明

図は実施例2の測定結果である原料Siの最大粒径と曲げ強度との関係を示すグラフである。

代理人 弁理士 足立 勉



( 10 )

第4表

試料名	全固Si量 (wt%)	添加物			還元焼結後の 焼結体の 相対密度(%)	再焼結条件 (時間は全て60分)			再焼結後の焼結体の性能		
		種類	量(wt%)	合計(wt%)		温度(℃)	雰囲気	圧力(atm)	曲げ強度*1 RT, (kg/cm <sup>2</sup> )	*2 高温強度の劣 化率	*3 組織
1	100	—	0	0	75	2200	N <sub>2</sub>	100	22	0	G
2	99.99	MgO	0.01	0.01	75	2200	"	"	50	2	F+G
3	98.9	"	0.1	0.1	75	2000	"	80	51	4	F
4	98.0	"	2	2	76	1900	"	40	95	17	"
5	95.0	"	5	5	76	1750	"	1	82	30	"
6	90.0	"	10	10	74	1700	"	1	64	60	"
7	98.0	"	2	2	76	1900	N <sub>2</sub> Vol Ar Vol = 1	40	87	18	"
8	"	"	"	"	"	1850	400kg/cm <sup>2</sup> ホットプレス (N <sub>2</sub> 1 atm)	"	105	17	"
9A*4	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 94.0%	"	6	6	成膜体: 62	1750	N <sub>2</sub>	1	40	70	"
9*5	99.9	"	0.1	0.1	"	1900	"	2000	77	5	"
10	98.0	MgCO <sub>3</sub>	2	2	75	1900	"	40	93	18	"
11	"	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	"	"	76	"	"	"	91	15	"
12	"	MgSiN <sub>2</sub>	"	"	76	"	"	"	86	15	"
13	"	SiO <sub>2</sub>	"	"	74	2000	"	80	76	17	"
14	"	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	"	74	"	"	"	82	17	"
15	"	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	"	76	"	"	"	95	10	"

(11)

16	"	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	"	76	"	"	"	90	10	"
17	"	ZrO <sub>2</sub>	"	"	75	"	"	"	75	8	"
18	"	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	"	75	1900	"	40	68	12	"
19	"	CoO <sub>2</sub>	"	"	74	2000	"	80	85	13	"
20	"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	"	74	1900	"	40	70	16	"
21	"	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	"	"	75	"	"	"	82	13	"
22	"	Al <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	"	"	76	"	"	"	75	10	"
23	"	MgO Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 1	2	76	"	"	"	93	15	"
24	"	MgO ZrO <sub>2</sub>	1 1	2	76	"	"	"	88	17	"
25	"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub>	1 1	2	77	"	"	"	81	18	"
26	"	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 1	2	76	"	"	"	90	10	"
27	97	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 1 1	3	75	"	"	"	92	20	"

\*1 曲げ強度: JISB-4104にて測定(●RT, ●1300℃共、同じ方法)

\*2 高温強度の劣化率: 室温曲げ強度: ●RT, 1300℃での曲げ強度: ●1300とし  $\frac{●RT-●1300}{●RT} \times 100(\%)$  で示す

\*3 組織は走査型電子顕微鏡で(5000倍)観察した。F: 破壊状, G: 粒状

\*4 全固Siに対して試料6とはほぼ同量の添加剤を使用して、最初高圧成形した場合

\*5 試料3を再び再焼結した場合

\*6 比較例

(12)